EINWIRKUNG VON CHLORIDEN DES PHOSPHORS AUF EINIGE SUBSTITUIERTE PHENOLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

GROSSHERZOGLICHEN LANDESUNIVERSITÄT ZU ROSTOCK

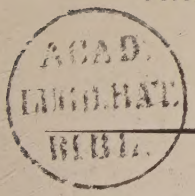
ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

ARNOLD BERNSTEIN

AUS BERLIN.



ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI.

1903.

Referent: Herr Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Im Jahre 1875 wurde von A. Michaelis und Jacobsen[1] die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol studiert. Sie erhitzten äquimolekulare Mengen beider Substanzen mehrere Stunden am Rückflusskühler, bis die Salzsäureentwickelung aufgehört hatte. Das flüssige Produkt wurde der Destillation unterworfen; zwischen 241 bis 243° ging das Monophenylphosphorsäurechlorid oder nach der jetzigen Nomenclatur das O-Oxychlorphosphin des Phenols $PO(OC_6H_5)Cl_2$ über, ein schweres, stark lichtbrechendes Liquidum, das sich an feuchter Luft leicht zur entsprechenden Säure $PO(OC_6H_5)(OH)_2$ umsetzt. Diese Säure erhielten sie, indem sie das Chlorid in mässig erwärmtes Wasser eintropfen liessen, wobei ziemlich starke Reaktion eintrat. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade trat, jedenfalls durch den Einfluss der freigewordenen Salzsäure, Zersetzung in Phenol und Phosphorsäure ein. Die gut getrocknete, aus Wasser krystallisierte Säure bildete rötlich scheinende Nadeln und schmolz bei 97 bis 98°. Beim Erhitzen zersetzte sie sich entsprechend der Gleichung:

$$PO(OC_6H_5)(OH)_2 = HPO_3 + C_6H_5OH$$

in Phenol und Metaphosphorsäure.

Beim Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit einem Überschuss von Phenol gelang es Michaelis und

[1] B. 8. 1521.

Jacobsen, das Diphenylphosphorsäurechlorid $PO(OC_6H_5)_2Cl$ zu erhalten, ein dickflüssiges, dem ersten Chlorid ähnlich riechendes Produkt, das bei 272 mm Druck zwischen 314—316 ° destillierte. Dieses Chlorid zersetzte sich bei weitem nicht so leicht mit Wasser wie das erstere. Zur Darstellung der zugehörigen Säure $PO(OC_6H_5)_2OH$ wurde das Chlorid mehrere Stunden mit einem grossen Überschuss von Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Auch die Säure schied sich als Öl ab, und es gelang nicht, dieselbe fest zu erhalten; das Natriumsalz krystallisierte in schönen klaren Nadeln.

Die höchst siedenden Rückstände des rohen Reaktionsproduktes, die selbst bei sehr vermindertem Druck über 360 ° siedeten, wurden von Michaelis und Jacobsen ohne Thermometer, unter häufigem Wechsel der Vorlagen destilliert, wobei fast alle Fraktionen fest wurden. Sie erwiesen sich als der neutrale Phosphorsäurephenyläther $PO(OC_6H_5)_3$, der feine weisse Nadeln bildet vom Schmelzpunkt 45 ° und in Wasser unlöslich, aber leicht in Alkohol löslich ist. Das neutrale Triphenylphosphat wurde auch von Scrugham[1] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol neben Chlorbenzol erhalten. Bei Zusatz von Phosphorpentachlorid zu Phenol tritt sehr starke Reaktion ein, unter Entwickelung von Salzsäure und Freiwerden von Wärme; nach einiger Zeit bringt neuer Zusatz von Phosphorpentachlorid nicht mehr wahrnehmbare Einwirkung hervor, ausser, wenn das Produkt erhitzt wird. Es bildet sich Phosphoroxychlorid und ein neutraler ölartiger Körper, der sich durch Rektifikation in zwei verschiedene Substanzen zerlegen lässt, deren eine bei 136 °, die andere erst bei einer Temperatur, die durch das Quecksilberthermometer nicht mehr messbar ist, kocht. Die bei 136 ° siedende Flüssigkeit ist reines Chlorphenol, die höher siedende Substanz ist dickflüssiger,

[1] A. 92. 317.

geruchlos, sie erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer Masse farbloser Krystalle und ist Triphenylphosphat.

Im Jahre 1882 wurde von Noack[1] über Phenylester der phosphorigen Säure gearbeitet. Der Zweck seiner Arbeit war, zu beweisen, dass sich Ester der symmetrisch konstituierten Säure $P(OH)_3$ erhalten lassen.

Ein Beweis für die unsymmetrische Struktur der gewöhnlichen phosphorigen Säure $OP(OH)_2H$, von der sich die phosphorigsauren Salze ableiten, ist 1876 von Michaelis[2] in überzeugender Weise geführt worden und später im Jahre 1897 durch die Arbeiten von Michaelis und Becker[3] bestätigt. Noack liess äquimolekulare Mengen Phosphortrichlorid und Phenol auf einander einwirken und hoffte, das Monophenylphosphorigsäurechlorid nach folgender Gleichung zu erhalten:

$$PCl_3 + C_6H_5OH = PCl_2(OC_6H_5) + HCl.$$

Er erhielt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die er in mehreren Portionen der fraktionierten Destillation unterwarf. Es lag indessen kein einheitlicher Körper vor, sondern ein Gemisch. Das zwischen 200 bis 220° übergegangene Destillat war Monophenylphosphorigsäurechlorid $P(OC_6H_5)Cl_2$, ein unter teilweiser Zersetzung bei 216° siedendes, farbloses, stark lichtbrechendes, an der Luft rauchendes Liquidum.

Das zwischen 220—310°, einigermassen konstant bei 295° übergegangene Destillat war das Diphenylphosphorigsäurechlorid $P(OC_6H_5)_2Cl$; es ist ein dem ersten Chlorid ähnliches Produkt, jedoch an der Luft schwächer rauchend. Bei einem Druck von 731 mm destillierte das Chlorid konstant bei 295°. Die Einwirkung von Wasser auf die

---

[1] Inaug.-Dissert. Tübingen 1882.
[2] A. 181. 312.
[3] B. 30. 1003.

Chloride war eine äusserst energische. Noack versuchte die zugehörigen Säuren nach folgenden Gleichungen zu erhalten:

1. $P(OC_6H_5)Cl_2 + 2H_2O =$
   $P(OC_6H_5)(OH)_2 + 2HCl,$
2. $P(OC_6H_5)_2Cl + H_2O =$
   $P(OC_6H_5)_2OH + HCl.$

Jedoch gelang es ihm nicht, er erhielt jedesmal Phenol und phosphorige Säure.

Das Endprodukt der Einwirkung von einem Molekül Phosphorchlorür auf ein Molekül Phenol war das Triphenylphosphit, das über 360° destillierte. Um das Phosphit darzustellen, liess Noack drei Moleküle Phenol auf ein Molekül Phosphortrichlorid einwirken:

$$PCl_3 + 3C_6H_5OH = P(OC_6H_5)_3 + 3HCl.$$

Das Triphenylphosphit oder der Triphenylphosphorigsäureester ist eine über 360° siedende, farblose und geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei längerem Stehen an feuchter Luft in Phenol und phosphorige Säure zerfällt. Den Äther zur Krystallisation zu bringen, war Noack nicht gelungen.

Anschütz,[1] der auch diese drei Körper durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol darstellte, trennte sie durch fraktionierte Destillation im Vakuum und konnte sie so, infolge ihrer weit von einander liegenden Siedepunkte, sehr leicht trennen.

Im Jahre 1898 wurde von Michaelis und Kaehne[2]) über das Verhalten der Phosphorigsäureester, die von ihnen als O-Phosphine bezeichnet werden, gearbeitet. Dieser Name wurde den Verbindungen, in welchen der Phosphor durch Sauerstoff mit Kohlenwasserstoffradikalen

---

[1] A. 239. 308.
[2] B. 31. 1048.

vereinigt ist, von Michaelis im Jahre 1894 gegeben, ebenso wie entsprechende Verbindungen, in welchen diese Vermittelung der Stickstoff übernimmt, als N-Phosphine, in welchen dieselbe der Schwefel übernimmt, als S-Phosphine bezeichnet wurden. Direkte Verbindungen von Phosphor mit Kohlenwasserstoffen wurden als C-Phosphine bezeichnet. Bei der oben genannten Arbeit ergab sich, dass bei längerem Erhitzen von Phenol-O-phosphin mit Jodmethyl im Wasserbade, letzteres addiert wird, indem eine O-Phosphoniumverbindung

$$(C_6H_5O)_3P<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

als fester krystallinischer Körper entsteht, der jedoch sehr leicht veränderlich ist, indem er bei Berührung mit Wasser bezw. Feuchtigkeit allmählich, mit verdünnter Natronlauge sofort, Jodwasserstoff und Phenol abspaltet und den Phenolester der Methylphosphinsäure liefert:

$$(C_6H_5O)_3P<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}+HOH$$

$$=HJ+C_6H_5OH+CH_3PO(OC_6H_5)_2.$$

Dieser Ester ist ein farbloses Öl, das auch beim Abkühlen nicht erstarren wollte. Nach eingetretener Winterkälte hatten sich jedoch Krystalle gebildet und beim Umschütteln erstarrte die ganze Masse (Schmelzpunkt 36—37 °).

Jodäthyl wirkt auf den Ester bei weitem schwerer ein. Beim Erhitzen des Gemisches auf 200 ° entstand ein in Äther unlösliches Öl, das jedoch nicht krystallinisch erstarrte und aus dem durch Natronlauge reiner Äthylphosphinsäurephenolester nicht zu erhalten war.

Das Tri-p-Kresol-O-phosphoniumjodid

$$(p.C_6H_4OCH_3)_3P<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

wurde in ähnlicher Weise dargestellt durch Einwirkung von Jodmethyl auf den p-Kresolphosphorigsäureester, der,

wie die entsprechende Phenolverbindung, durch Einwirkung von 1 Molekül Phosphortrichlorid auf 3 Moleküle p-Kresol dargestellt wurde.

Das Phosphoniumjodid ist auch sehr veränderlich und war deshalb nicht analysenrein zu erhalten. Mit Alkali wurde es entsprechend folgender Gleichung in den Methylphosphinsäure-p-Kresylester umgesetzt:

$$(p.C_6H_4OCH_3)_3P<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} + HOH$$
$$= HJ + CH_3C_6H_4OH + CH_3PO(OC_6H_4CH_3)_2.$$

Der Ester bildet eine bei 220—225° unter 12 mm Druck siedende Flüssigkeit, die auch beim Aufbewahren nicht erstarrte.

Ganz analog wurde das Tri-m-Kresol-O-phosphoniumjodid

$$(m.C_6H_4OCH_3)_3P<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix},$$

aus Tri-m-Kresol-O-phosphin und Jodmethyl dargestellt. Die Reaktion ist schon nach kurzer Zeit im Wasserbade vollendet; auch hier ist das Methylat sehr hygroskopisch.

Ebenso bildete sich beim Behandeln mit Natronlauge der entsprechende Ester, der Methyl-phosphinsäure-m-Kresylester, eine farblose, bei 200—205° unter 7 mm Druck siedende Flüssigkeit, die beim Abkühlen nur dickölig wurde, ohne krystallinisch zu erstarren.

Jodäthyl wirkt ebenfalls auf das m-Kresol-O-phosphin ein, ohne dass es jedoch gelang, eine reine Phosphoniumverbindung oder einen reinen Äthylphosphinsäureester zu erhalten.

Auch Pseudocumenol-O-phosphin[1] $(C_6H_2(CH_3)_3O)_3P$, das am besten durch Erhitzen des primären O-Chlorphosphins mit Pseudocumenol erhalten wird, verbindet sich leicht beim Erhitzen mit Jodmethyl im Wasserbade zu einer dickflüssigen, nicht erstarrenden Phosphonium-

[1] B. 31. 1052.

verbindung, die mit Natronlauge den Methylphosphinsäure-Pseudocumenolester $CH_3PO(OC_6H_2(CH_3)_3)_2$ als feste Substanz gibt.

Rocholl[1] erhielt durch Erhitzen von 1 Molekül Phosphortrichlorid und 3 Molekülen p-Chlorphenol auf 150° im Ölbad das p-Chlorphenol-O-phosphin $(ClC_6H_4O)_3P$, eine farblose Krystallmasse, die bei 49° schmilzt und bei 290—297° unter 15 mm Druck siedet. Dieses p-Chlorphenol-O-phosphin verbindet sich leicht mit Jodmethyl zu einer festen Phosphoniumverbindung, die durch Reinigen mit Äther in gelbweissen Kryställchen erhalten wurde. Das Jodid schmilzt bei 71° und hält sich beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäss unverändert. Der daraus mit Natronlauge erhaltene Methylphosphinsäure-p-chlorphenolester $CH_3PO(OC_6H_4Cl)_2$ ist flüssig und siedet unter 20 mm Druck bei etwa 245°.

Bei Einwirkung von Benzylchlorid auf das Phenol-O-phosphin wurde das Triphenol-benzyl-O-phosphoniumchlorid erhalten, jedoch entstand es erst vollständig bei 175°, war aber nicht ganz analysenrein zu erhalten. Mit verdünnter Natronlauge bildete sich leicht der Benzylphosphinsäurephenolester:

$$(C_6H_5O)_3P < \begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ Cl \end{matrix} + HOH$$
$$= C_6H_5OH + HCl + C_6H_5CH_2PO(OC_6H_5)_2.$$

Der Ester bildet kleine weisse Nadeln, die bei 60° schmelzen, und in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf aliphatische O-Phosphine, wie z. B. auf Triäthylphosphorigsäureester, fand von 100—200° keine Einwirkung statt, jedoch war bei längerem Erhitzen auf 220° deutliche Veränderung wahrzunehmen; es hatte sich eine untere helle und dünn-

[1] Dissertation, Lausanne 1899.

flüssige und eine obere milchige und syrupartige Schicht gebildet. Beim Öffnen des Rohres zeigte dasselbe starken Druck durch ausströmendes, brennbares Gas. Die untere helle Flüssigkeit ergab bei der Destillation reines, bei 72° siedendes Jodäthyl. Die obere, milchige Schicht erstarrte entweder schon beim Öffnen des Rohres, oder doch beim Abkühlen zu einer weissen, krystallinischen Masse.

Die Untersuchung derselben ergab, dass dieselbe Phosphorigesäure, Phosphorsäure und eine organische Verbindung, wahrscheinlich Methylphosphinsäure, enthielt.

Die nähere Untersuchung durch Trennung der organischen Säure von den anorganischen nach der Methode von A. W. Hofmann[1] bestätigte, dass Methylphosphinsäure vorlag. Es hatte sich also ein brennbares Gas, wahrscheinlich Äthylen, ferner Jodäthyl und Methylphosphinsäure gebildet, neben kleinen Mengen von Phosphoriger- und Phosphorsäure, die augenscheinlich sekundär erzeugt waren.

Es ist demnach am wahrscheinlichsten, dass sich zuerst eine O-Phosphoniumverbindung gebildet hatte, die unter Bildung der angegebenen Substanzen Zersetzung erlitt:

$$(C_2H_5O)_3P<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} = CH_3PO(OH)_2 + C_2H_5J + 2C_2H_4.$$

Diese Reaktion kann auch zur Darstellung der sonst schwer zu erhaltenden Methylphosphinsäure benutzt werden.

Kunz[2] erhielt das primäre Phenol-O-phosphin bei Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Anisol und Phenol.

Nach Katzenstein[3] entsteht beim Erhitzen von Anisol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid das Anisylchlorphosphin:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\PCl_2\end{matrix}.$$

[1] B. 5. 105.

[2] B. 37. 2559.

[3] Inaug.-Dissert. Rostock 1893.

Kunz fand nun aber, dass selbstbereitetes, durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf erhitztes Aluminium dargestelltes Chloraluminium anders wirkt, als das käufliche, stark oxychloridhaltige. Kunz erhielt eine bei 214 bis 216° siedende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des Phenol-O-phosphins $C_6H_5OPCl_2$ besass.

Die Reaktion verläuft in beiden Fällen folgendermassen:

1. $C_6H_5OCH_3 + PCl_3 = C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ PCl_2 \end{matrix} + HCl,$

2. $C_6H_5OCH_3 + PCl_3 = C_6H_5OPCl_2 + CH_3Cl.$

Ebenso verhält sich das Phenetol. Es lag hier also eine verschiedene Wirkungsweise des reinen und unreinen Chloraluminiums vor.

Beim Erwärmen von Naphtol mit Phosphortrichlorid wurde das α-Naphtol-O-phosphin $C_{10}H_7OPCl_2$ erhalten, eine klare Flüssigkeit, die bei 174—176° destilliert und sich mit kaltem Wasser in die Naphtol-O-phosphorige Säure $C_{10}H_7OPO_2H_2$ umsetzt, während beim Erwärmen mit Wasser das Phosphin in Naphtol und Phosphorigesäure übergeführt wird. Auch bei Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den α-Naphtoläthyläther unter Zusatz von Chloraluminium entstand ebenfalls unter Abspaltung von Chloräthyl Naphtol-O-chlorphosphin.

Bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf α-Naphtol entstand das α-Naphtol-O-oxychlorphosphin $C_{10}H_7OPOCl_2$, eine dicke, farblose Flüssigkeit, die unter 20 mm Druck bei 200° destilliert. Im Kolben blieb ein dunkler Rückstand, der, neben wenig Di-α-Naphtol-O-oxychlorphosphin, den neutralen Phosphorsäure-α-naphtolester $(C_{10}H_7O)_3PO$ enthielt. Beim Behandeln des α-Naphtol-O-oxychlorphosphins mit kaltem Wasser entstand die α-Naphtol-O-phosphinsäure:

$$C_{10}H_7OPO(OH)_2.$$

Beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt sich das Produkt in α-Naphtol und Phosphorsäure:

$$C_{10}H_7OPO(OH)_2 + HOH = C_{10}H_7OH + PO(OH)_3.$$

Der α-Naphtol-o-phosphinsäureäthylester

$$C_{10}H_7OPO(OC_2H_5)_2$$

wurde beim Eingiessen des Naphtol-O-oxychlorphosphins in Alkohol gebildet und schied sich bei Zusatz von Wasser als Öl aus, das allmählich erstarrte und bei 31—32° schmolz.

β-Naphtol-O-Chlorphosphin wurde analog der α-Verbindung erhalten. Beim Behandeln mit Wasser entstand die β-Naphtol-O-phosphorigesäure. Ebenso wurde aus β-Naphtol und Phosphoroxychlorid das β-Naphtol-O-oxychlorphosphin erhalten, das, mit Wasser behandelt, die β-Naphtol-O-phosphinsäure lieferte. Bei Zusatz von Wasser zur Lösung des β-Naphtol-O-oxychlorphosphins in Alkohol bildete sich der Äthylester $\beta C_{10}H_7OPO(OC_2H_5)_2$ als dickes Öl.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf zweiatomige Phenole wurde zuerst von Scheid[1] untersucht und zwar fand er, dass die Substanzen erst beim Erwärmen auf einander einwirkten. Nach Entfernung des überschüssigen Phosphortrichlorids hinterblieb eine Flüssigkeit, deren Analyse Zahlen ergab, die in der Mitte zwischen denen lagen, die folgende Formel verlangen:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ OPCl_2 \end{matrix} \text{ und } C_6H_4(OPCl_2)_2.$$

Die Verbindung wurde durch Wasser in Hydrochinon, Salzsäure und Phosphorigesäure zersetzt.

Die Untersuchungen wurden später von Knauer[2] wieder aufgenommen und auch auf die übrigen zweiatomigen Phenole ausgedehnt. Er fand, dass die Ein-

[1] Ann. 218, 207.
[2] B. 27. 2565.

wirkung in der gewünschten Weise nur stattfand, wenn man einen sehr grossen Überschuss von Phosphortrichlorid anwandte und das Gemisch längere Zeit erhitzte.

Knauer liess nun zunächst Phosphortrichlorid auf Resorcin einwirken, wobei er reines Di-O-chlorphosphin des Resorcins m. $C_6H_4(OPCl_2)_2$ erhielt. Die Umsetzung war nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2PCl_3 = C_6H_4(OPCl_2)_2 + 2HCl.$$

Das Chlorphosphin bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich mit Wasser leicht in Resorcin und Phosphorigesäure zersetzt.

Eine Resorcindi-o-phosphinigesäure $C_6H_4(OPO_2H_2)_2$ liess sich nicht erhalten. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Resorcin erhielt Knauer das Resorcindi-O-oxychlor-phosphin m. $C_6H_4(OPOCl_2)_2$, eine ölige Flüssigkeit, aus der sich eine O-Phosphinsäure auch nicht erhalten liess.

In Alkohol löst sich das Resorcindi-O-oxychlorphosphin unter Erwärmen auf und bildet den Resorcindi-O-Phosphinsäureäthylester, eine syrupdicke Flüssigkeit von neutraler Reaktion, die sich nicht unzersetzt destillieren lässt. Hydrochinondi-O-chlorphosphin p. $C_6H_4(OPCl_2)_2$ wurde, wie das Resorcindi-O-chlorphosphin, unter Anwendung von Hydrochinon erhalten und ist eine farblose Krystallmasse, die auch eine entsprechende Säure nicht lieferte. Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Hydrochinon führte zu dem Hydrochinondi-O-oxychlorphosphin p. $C_6H_4(OPOCl_2)_2$, eine harte Krystallmasse, dessen alkoholische Lösung den Hydrochinon-O-phosphinsäureäthylester

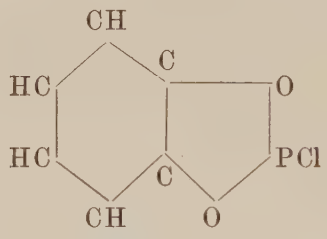
$$C_6H_4\left(OPO(OC_2H_5)_2\right)_2$$

als dicke, gelbliche Flüssigkeit ergab.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin lieferte zwei verschiedene Produkte. Nach Entfernung des überschüssigen Phosphortrichlorids wurde der

Rückstand im luftverdünnten Raume fraktioniert. Unter 65 mm Druck ging ein grosser Teil bei 140° über, dann stieg das Thermometer rasch und über 360° destillierte eine dicke, gelblich gefärbte Flüssigkeit. Die niedrig siedende Flüssigkeit wurde beim Abkühlen fest und erwies sich als sekundäres Brenzcatechin-O-Chlorphosphin $C_6H_4(O)_2PCl$, das sich mit Wasser lebhaft in Brenzcatechin, Phosphorigesäure und Salzsäure zersetzte.

Das Brenzcatechin verhält sich also zu Phosphortrichlorid ganz anders, als das Resorcin und Hydrochinon; während diese Di-O-chlorphosphin bilden, entsteht hier ein durch den Rest PCl geschlossener Ring:



Die über 360° siedende Flüssigkeit bildet das tertiäre Brenzcatechin-O-Phosphin, eine schwach gelb gefärbte ölige Flüssigkeit, die auch bei starkem Abkühlen nicht erstarrte. Durch Wasser bildet sich Brenzcatechin und Phosphorigesäure.

Diese Verbindung kann durch Einwirkung von zwei Molekülen sekundärem Brenzcatechin-O-Chlorphosphin auf 1 Molekül Brenzcatechin entstanden gedacht werden:

$$2C_6H_4(O)_2PCl + C_6H_4(OH)_2$$
$$= 2HCl + C_6H_4(O)_2 - P - O - O - P(O)_2C_6H_4.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_4$$

Man sieht nun leicht, dass ein tertiäres Phosphat bei den zweiatomigen Phenolen nur bei der Ortho-Verbindung möglich ist.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Brenzcatechin wurde das tertiäre Brenzcatechin-O-phosphinoxyd $(C_6H_4O_2)_3(PO)_2$ erhalten, eine harzige, dicke Flüssigkeit, die durch heisses Wasser in Phosphorsäure und Brenzcatechin übergeführt wurde. Die Konstitution ist nach dem bei dem entsprechenden O-Phosphin angegebenen:

$$C_6H_4(O)_2PO-O-O-OP(O)_2C_6H_4$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$C_6H_4.$$

Knauer erhielt also bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Brenzcatechin nur die tertiäre Verbindung und nicht ein sekundäres O-oxychlorphosphin, wie anzunehmen war. Es gelang ihm jedoch, letzteres, $C_6H_4(O)_2POCl$, durch Erhitzen der tertiären Verbindung mit einem Überschuss von Phosphoroxychlorid als weisse Krystallnadeln zu gewinnen, die mit Wasser unter heftiger Reaktion in Brenzcatechin, Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt wurden. Diese Verbindung ist wie das entsprechende O-Chlorphosphin geschlossen und zwar wird der Ringschluss durch den Phosphoroxychloridrest POCl bewirkt.

Anschütz und Emmery[1] liessen Phosphorsulfochlorid in der Hitze auf Phenol einwirken und wollten so zu den Verbindungen $C_6H_5OPSCl_2$ und $(C_6H_5O)_2PSCl$ gelangen, jedoch erhielten sie ausschliesslich den neutralen Äther der Thiophosphorsäure $(C_6H_5O)_3PS$. Dagegen bekamen sie das Phenylthiophosphorsäuredichlorid und das Diphenylthiophosphorsäuremonochlorid, ersteres durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylphosphorigsäuredichlorid und Schwefel auf 120°, letzteres durch kurzes Erhitzen von Diphenylphosphorigsäuremonochlorid mit Schwefelblumen auf 190°.

[1] An. 253. 117.

Über die Einführung der Phenolreste in das Phosphoroxychlorid ist auch von W. Autenrieth[1] gearbeitet worden; er hat gefunden, dass das Phosphoroxychlorid, ebenso wie das Benzoylchlorid, das heisst entsprechend der Schotten-Baumann'schen Methode, mit Phenolen und Aminen reagiert und bezeichnet diese Reaktion daher als Phosphorylierung der Phenole.

Einwertige Phenole und deren Substitutionsprodukte lieferten beim tüchtigen Schütteln mit Phosphoroxychlorid und überschüssiger Natronlauge Phosphorsäureester. Diese Phosphorylierung verläuft ebenso glatt wie die Benzoylierung und wird auch in der gleichen Weise ausgeführt. Hierbei wurden nun zwei fassbare phosphorhaltige Produkte des betreffenden Phenols erhalten, der neutrale Phosphorsäureester $PO(OR)_3$ und das Natriumsalz einer disubstituierten Phosphorsäure von der allgemeinen Formel $(RO)_2POOH$. Der neutrale Ester ist meist das Hauptprodukt der Reaktion. Von den bis jetzt untersuchten Phosphorsäuren der Formel $(RO)_2POOH$ zeigen die Diphenylphosphorsäure $(C_6H_5O)_2POOH$, die Di-p-Chlorphenylphosphorsäure $(ClC_6H_4O)_2POOH$, die Di-β-naphtolphosphorsäure $(C_{10}H_7O)_2POOH$ und die Di-(1)-chlor(2)naphtylphosphorsäure $(ClC_{10}H_6O)_2POOH$ das eigentümliche Verhalten, dass sie aus der wässrigen Lösung durch verdünnte Salzsäure vollständig gefällt werden, eine Erscheinung, die auch andere phosphorhaltige Säuren, wie z. B. die Naphtylphosphorigesäure, zeigen.

Das Triphenylphosphat $(C_6H_5O)_3PO$ wurde nach dieser Reaktion erhalten und schied sich als dickes, farbloses Öl aus, das bei längerem Stehen in einer Kältemischung erstarrte und die von Jacobsen angegebenen Eigenschaften zeigte. In der wässrigen alkalischen Flüssigkeit befand sich das Natriumsalz der Diphenylphosphorsäure. Die reine Säure bildete perlmutterglänzende Blättchen und schmolz bei 61—62°.

[1] B. 30. 2369.

Rapp[1] erhielt die Säure ölförmig und konnte sie durch Zusatz von Krystallen des Natriumsalzes nur teilweise zur Krystallisation bringen, wohingegen nach der Methode von Autenrieth eine schön krystallisierende Säure zu erhalten war. Ebenso wurde das Tri-p-Kresylphosphat $PO(OC_6H_4CH_3)_3$ beim Phosphorylieren des p-Kresols neben Di-p-Kresylphosphorsäure $(CH_3C_6H_4O)_2POOH$ erhalten, ersteres lange, weisse Nadeln bildend, die bei 77—78° schmelzen.

Beim Phosphorylieren des p-Chlorphenols wurde das Tri-p-Chlorphenylphosphat und die Di-p-Chlorphenylphosphorsäure $(ClC_6H_4O)_2POOH$ in reichlicher Menge gebildet.

Eine Auflösung von β-naphtol in 10 % Natronlauge ergab beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid als Hauptprodukt das Tri-β-Naphtylphosphat $PO(OC_{10}H_7)_3$ und in geringer Menge die Di-β-naphtylphosphorsäure $(C_{10}H_7O)_2POOH$.

Ebenso erhielt man aus 1 Chlor-(2)naphtol durch Phosphorylieren das Tri(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphat $PO(OC_{10}H_6Cl)_3$ und die Di-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphorsäure $(C_{10}H_6ClO)_2POOH$.

Die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf wässrige alkalische Lösungen der Phenole ist von W. Autenrieth und O. Hildebrand[2] studiert worden.

Phosphorsulfochlorid reagiert mit einwertigen Phenolen und deren Substitutionsprodukten, wenn sie in wässriger alkalischer Lösung vorliegen, leicht und meist schon in der Kälte. Es entstehen Substanzen von der allgemeinen Formel $SP(OR)_3$, $SP(OR)_2Cl$ und $SP(OR)Cl_2$. Diese Verbindungen sind in Alkali unlöslich und scheiden sich bei der Reaktion sofort aus. Ausserdem entstehen Säuren von der Zusammensetzung $SP(OR)_2OH$, die sich als

[1] A. 224. 158.
[2] B. 31. 1094.

Natriumsalz in der wässrigen Flüssigkeit befinden. Nicht in allen Fällen sind sämtliche vier Derivate erhalten worden.

Eine Auflösung von Phenol in 10 % Natronlauge, mit Phosphorsulfochlorid behandelt, ergab im wesentlichen ein Monophenoxylsulfophosphordichlorid $SP(OC_6H_5)Cl_2$ und ein Diphenoxylsulfophosphormonochlorid $SP(OC_6H_5)_2Cl$, zwei Verbindungen, die von Anschütz und Emmery durch direktes Erhitzen von Phenol und Phosphorsulfochlorid nicht erhalten wurden. Der neutrale Ester $SP(OC_6H_5)_3$ entstand hierbei nicht.

Liess man aber Phosphorsulfochlorid auf eine kochend heisse Lösung von Carbolsäure in 10—20 % Natronlauge einwirken, so entstand fast ausschliesslich $SP(OC_6H_5)_3$. Als letztes Produkt bei der Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf alkalische Lösung des Phenols entstand die Diphenylsulfophosphorsäure $SP(OC_6H_5)_2OH$, deren Natriumsalz sich in der wässrigen Flüssigkeit des Reaktionsproduktes befand. Die Säure wurde als kaum gefärbtes Öl erhalten, die selbst in einer Kältemischung nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Beim Behandeln der beiden Chloride mit alkoholischer Kalilauge entstanden die entsprechenden Säuren Diphenylsulfophosphorsäure $(C_6H_5O)_2PSOH$ und Monophenylsulfophosphorsäure $C_6H_5OPS(OH)_2$. Auch beim Verseifen des Triphenylsulfophosphats mit Ätznatron entstand die Diphenylsulfophosphorsäure.

Ferner wurde die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf alkalische Lösungen von p-Kresol, p-Chlorphenol, α- und β-Naphtol bearbeitet. Mit p-Kresol verlief die Reaktion sehr leicht, es bildete sich als Hauptprodukt das Di-p-Kresoxylsulfophosphorchlorid $SP(OC_7H_7)_2Cl$. In der wässrigen alkalischen Flüssigkeit des Reaktionsproduktes wurde die p-Kresylsulfophosphorsäure $SP(OC_7H_7)(OH)_2$ nachgewiesen.

Beim Behandeln von p-Chlorphenol in alkalischer Lösung mit Phosphorsulfochlorid wurden zwei schön

krystallisierende Körper gewonnen, der neutrale Ester, das Tri-p-Chlorphenylsulfophosphat $SP(OC_6H_4Cl)_3$ und das Di-p-Chlorphenylsulfophosphorchlorid $SP(OC_6H_4Cl)_2Cl$.

Die Phosphorsulforeaktion wurde ferner mit β-naphtol ausgeführt, wobei eine halbfeste, klebrige Masse entstand. Da anscheinend ein Gemenge von mehreren Stoffen vorlag, wurde versucht, Ammoniakabkömmlinge darzustellen und dann diese zu isolieren. Letztere mussten entstehen, wenn in dem Reaktionsprodukt das Mono- und Dichlorid der β-Naphtolsulfophosphorsäure vorhanden war. In der Tat wurden auf diese Art zwei schön krystallisierende Amide, das Mono-β-naphtoxylsulfophosphordiamid $SP(OC_{10}H_7)(NH_2)_2$ und das Di-β-naphtoxylsulfophosphoramid $SP(OC_{10}H_7)_2NH_2$, erhalten. α-Naphtol reagierte auch leicht in wässriger, alkalischer Lösung mit Phosphorsulfochlorid, jedoch wurde das Reaktionsprodukt nicht weiter untersucht.

Im Anschlusse an diese Untersuchungen habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis die Einwirkung von Chloriden des Phosphors auf substituierte Phenole studiert.

Ich liess einen Überschuss von Phosphoroxychlorid auf die beiden Nitrophenole in para- und ortho-Stellung einwirken, um ein Chlorid nach folgender Gleichung zu erhalten:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ OH \end{matrix} + POCl_3$$

$$= C_6H_4NO_2 \cdot OPOCl_2 + HCl.$$

Auf para-Nitrophenol wirkte das Phosphoroxychlorid beim Erhitzen ein, mit der ortho-Verbindung fand jedoch gar keine Reaktion statt; ich stellte mir daher das Kaliumsalz des Orthonitrophenols dar, worauf das Phosphoroxychlorid äusserst energisch, ja unter Feuererscheinung einwirkte. Wurde das Phosphoroxychlorid mit wasser-

freiem Äther verdünnt, so fand je nach der Verdünnung weniger heftige Reaktion statt.

In beiden Fällen erhielt ich nach Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorids ein dunkel gefärbtes chlorhaltiges Öl; eine quantitative Chlorbestimmung ergab 22,22 % Cl, so dass anscheinend ein Gemisch von Mono- und Dichlorid vorlag.

Bei einem Versuch, das Öl im luftverdünnten Raum zu destillieren, fand Zersetzung unter Feuererscheinung statt.

Bei Berührung mit Feuchtigkeit bildeten sich im Öl kleine Krystalle und nach einigen Tagen war die ganze Masse erstarrt. Die nähere Untersuchung ergab, dass sich Nitrophenol zurückgebildet hatte, so dass die den Chloriden entsprechenden Säuren auch nicht erhalten werden konnten.

Beim Erhitzen von drei Molekülen Nitrophenol bezw. Nitrophenolkaliumsalz, letzteres in Äther suspendiert, mit einem Molekül Phosphoroxychlorid, gelang es mir, das tertiäre Phosphat $(C_6H_4NO_2O)_3PO$ der para- und ortho-Verbindung zu isolieren. Das para-Trinitrophenylphosphat wurde auch von Rapp[1] durch Nitrieren des Triphenylphosphorsäureesters erhalten. Rapp trug in gut gekühlte konzentrierte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 gepulvertes Triphenylphosphat ein und goss das Produkt in Wasser. Das mit theoretischer Ausbeute entstandene Nitroprodukt ist in Wasser unlöslich und wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte, dann aus Eisessig umkrystallisiert. Die gebildeten Krystalle schmolzen bei 155 °.

Danach ist das so gewonnene Phosphat mit dem von mir erhaltenen identisch.

Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf para-Nitrophenol gelang es mir auch nicht, eine primäre und sekun-

---

[1] A. 224. 162.

däre Verbindung zu isolieren; selbst bei Anwendung eines sehr grossen Überschusses von Phosphortrichlorid erhielt ich stets die tertiäre Verbindung $(C_6H_4NO_2O)_3P$. Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ortho-Nitrophenol oder auf das Kaliumsalz gelang es mir nicht, eine entsprechende Verbindung zu erhalten, stets hatte sich unverändertes o-Nitrophenol zurückgebildet.

Phosphorsulfochlorid wirkt auf die beiden Nitrophenole gar nicht ein, nur auf die beiden entsprechenden Kaliumsalze; jedoch gelang es mir auch hier nicht, primäre und sekundäre Verbindungen zu erhalten, sondern stets nur die tertiären; ich erhielt die beiden schön krystallisierenden Körper p-Trinitrophenylsulfophosphat $p.(C_6H_4NO_2O)_3PS$ und o-Trinitrophenylsulfophosphat $o.(C_6H_4NO_2O)_3PS$.

Bei der Anwendung der Methode von Autenrieth gelang es mir, auch die beiden Verbindungen $p.(C_6H_4NO_2O)_3PO$ und $o.(C_6H_4NO_2O)_3PO$ zu isolieren; aber eine entsprechende Dinitrophenylphosphorsäure $(C_6H_4NO_2O)_2POOH$, wie die von Authenrieth dargestelle Diphenylphosphorsäure, konnte ich nicht erhalten.

Auch bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die wässrige alkalische Lösung der Nitrophenole erhielt ich die beiden Ester $(C_6H_4NO_2O)_3PS$. Primäre und sekundäre Verbindungen liessen sich nicht erhalten; auch eine Dinitrophenylsulfophosphorsäure bildete sich nicht, entsprechend der von W. Autenrieth dargestellten Diphenylsulfophosphorsäure.

Im Anschluss hieran habe ich noch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Oxyazobenzol studiert, wobei es mir gelang, eine monosubstituierte Phosphinsäure zu erhalten. Bei Anwendung eines Überschusses von Phosphoroxychlorid verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N:NC_6H_4OH + POCl_3 = HCl + C_6H_5N:NC_6H_4OPO{<}^{Cl}_{Cl}.$$

Jedoch war es mir nicht möglich, das Chlorid zu isolieren, da es sich sehr leicht zur entsprechenden Phosphinsäure

$$C_6H_5N:NC_6H_4OPO<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

umsetzte, die ich ganz rein, in schönen braunen Blättchen erhalten habe. Bei dieser Reaktion entstand nebenbei die tertiäre Verbindung $(C_6H_5N=NC_6H_4O)_3PO$. Diesen Körper erhielt ich in grösserer Ausbeute durch Anwendung berechneter Mengen Phosphoroxychlorid und Oxyazobenzol:

$$3C_6H_5N:NC_6H_4OH + POCl_3$$
$$= 3HCl + (C_6H_5N:NC_6H_4O)_3PO.$$

Dieses Benzol-azo-phenylphosphat wurde auch schon von Heumann und Paganini[1] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxyazobenzol erhalten. Als Nebenprodukt gewannen sie das Monochlorazobenzol. Sie erhitzten gleiche Teile Phosphorpentachlorid und Oxyazobenzol mehrere Stunden am Rückflusskühler, bis keine Salzsäureentwickelung mehr wahrzunehmen war. Das Produkt behandelten sie dann mit Wasser, worauf die Masse zu einem hellgelben Pulver zerfiel; dieses wurde mit heissem Alkohol behandelt, wobei sich zeigte, dass zwei verschiedene Körper vorlagen. Der schwer lösliche Körper war das Benzol-azo-phenylphosphat, Schmelzpunkt 148°, der leicht lösliche erwies sich als chlorhaltig und ergab bei der Untersuchung, dass p-Monochlorazobenzol vorlag, orangegelb gefärbte Krystalle, die bei 88° schmelzen.

---

[1] B. 23. 3552.

Die Reaktion mit Phosphorpentachlorid ging nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{aligned} &C_6H_5N:NC_6H_4OH + PCl_5 \\ = \; &C_6H_5N:NC_6H_4Cl + POCl_3 + HCl. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &3C_6H_5N:NC_6H_4OH + POCl_3 \\ = \; &3HCl + (C_6H_5N:NC_6H_4O)_3PO. \end{aligned}$$

Dieses so erhaltene Phosphat stimmt mit meinem aus Phosphoroxychlorid erhaltenen Benzol-azo-phenylphosphat überein.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf para- und ortho-Nitrophenol.

Darstellung des para- und ortho-Trinitrophenylphosphats.

Erhitzt man drei Moleküle Nitrophenol mit einem Molekül Phosphoroxychlorid längere Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade, so erhält man eine Verbindung nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_4{<}^{OH}_{NO_2} + POCl_3 = (C_6H_4NO_2O)_3PO + 3HCl.$$

Auf die para-Verbindung wirkt Phosphoroxychlorid direkt ein, auf die ortho-Verbindung, wie schon in der Einleitung gesagt ist, gar nicht; jedoch geht die Reaktion unter Anwendung der trockenen Salze beider Nitrophenole schon in der Kälte sehr leicht vor sich.

p-Trinitrophenylphosphat.

$$p.(C_6H_4NO_2O)_3PO.$$

8 gr Phosphoroxychlorid wurden mit circa 100 ccm wasserfreiem Benzol verdünnt und in diese Lösung, die vor Feuchtigkeit geschützt war, allmählich 20 gr para-Nitrophenolkaliumsalz in kleinen Portionen eingetragen. Es fand lebhafte Umsetzung statt, die je nach der Verdünnung mit Benzol geregelt werden konnte. Eine direkte Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf

Nitrophenolsalz ist nicht statthaft, da die Reaktion dann eine so energische ist, dass sich die Substanz unter Feuererscheinung zersetzt. Nachdem alles Salz eingetragen war, wurde das Produkt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Entfärbung eingetreten war, das heisst, sich alles Salz umgesetzt hatte.

Der grösste Teil der gebildeten Verbindung war in dem Benzol enthalten, jedoch hatte sich auch ein Teil ausgeschieden und war mit dem entstandenen Chlorkaliumniederschlag gemischt. Die Lösung wurde daher abfiltriert und der ausgeschiedene Rest dem Chlorkalium mit heissem Benzol entzogen.

Beim Verdunsten der Lösung krystallisierte das Phosphat in schwach gefärbten, feinen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der nochmals umkrystallisierten reinen Verbindung liegt bei 156°.

In Wasser ist das Trinitrophenylphosphat vollständig unlöslich, in Alkohol und Äther sehr schwer, wohingegen Chloroform und Eisessig es recht leicht lösen.

Beim Erhitzen mit Kalilauge findet Umsetzung in Nitrophenol statt.

Die Analyse ergab:

1. 0,1204 gr lieferten 0,2054 gr CO_2 und 0,0321 gr H_2O.
2. 0,0735 gr lieferten 6,25 ccm Stickstoff bei 19° und 757 mm Druck.
3. 0,1402 gr lieferten 0,0342 gr $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,85 %	46,53 %
H = 2,60 %	2,96 %
N = 9,11 %	9,85 %
P = 6,72 %.	6,81 %.

o-Trinitrophenylphosphat.

o. $(C_6H_4NO_2O)_3PO$.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich ebenso, wie bei der para-Verbindung, indem ich das Salz des ortho-Nitrophenols in die berechnete Menge Phosphoroxychlorid, die mit wasserfreiem Benzol verdünnt war, allmählich eintrug und schliesslich auf dem Wasserbade erwärmte. Die Hauptmenge des gebildeten Phosphats befand sich auch hier in der Lösung und krystallisierte beim Verdunsten in so reichlicher Menge aus, dass ein weisser Krystallbrei entstand. Ein nochmaliges Umkrystallisieren ergab reines o-Trinitrophenylphosphat, das bei 132° schmolz. Das Verhalten dieser Verbindung ist ebenso wie das des para-Trinitrophenylphosphats. Beim Erhitzen sowohl der para- wie der ortho-Verbindung im trockenen Röhrchen findet Verpuffung statt. Bei einem weiteren Versuche wurde bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Salz als Verdünnungsmittel wasserfreier Äther genommen; es bleibt dann das gebildete Trinitrophenylphosphat mit dem Chlorkalium ungelöst zurück. Das anorganische Salz wird mit Wasser entzogen und das Phosphat aus Benzol oder Chloroform umkrystallisiert.

Die Analyse ergab:

1. 0,2031 gr lieferten 0,3458 gr CO_2 und 0,0458 gr H_2O.
2. 0,1282 gr lieferten 9,7 ccm Stickstoff bei 19° und 750 mm Druck.
3. 0,1351 gr lieferten 0,0343 gr $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,85 %	46,43 %
H = 2,60 %	2,51 %
N = 9,11 %	8,95 %
P = 6,72 %.	7,25 %.

Auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die beiden Nitrophenole gelangte ich zu para- und ortho-Trinitrophenylphosphat. Phosphorpentachlorid wirkt sowohl auf para- als auch auf ortho-Nitrophenol direkt ein. Es reagierte darum das Phosphorpentachlorid bei weitem energischer, als das Phosphoroxychlorid, da, wie oben angegeben, letzteres nur mit dem p-Nitrophenol, aber nicht mit dem o-Nitrophenol ein Trinitrophenylphosphat ergab. Ich erhitzte gleiche Moleküle Phosphorpentachlorid sowohl mit para- als auch ortho-Nitrophenol mehrere Stunden im Ölbad auf 130 °, bis keine Salzsäureentwickelung mehr wahrzunehmen war. Das Reaktionsprodukt war ganz dunkel gefärbt und flüssig. Beim Erkalten schied sich jedoch ein heller Krystallbrei ab.

Die Krystalle wurden abfiltriert, mehrfach mit Wasser ausgewaschen und in heissem Benzol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierten die beiden Phosphate in schönen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt beider stimmte mit dem aus Phosphoroxychlorid dargestellten Trinitrophenylphosphaten genau überein.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf para-Nitrophenol.

Durch die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander konnten die beiden Verbindungen Mononitrophenyl- und Dinitrophenylphosphorigsäurechlorid nach folgender Gleichung entstehen:

a) $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ OH \end{matrix} + PCl_3 = C_6H_4NO_2OPCl_2 + HCl,$

b) $2C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ OH \end{matrix} + PCl_3 = (C_6H_4NO_2O)_2PCl + 2HCl.$

15 gr para-Nitrophenol wurden mit einem grossen Überschuss von Phosphortrichlorid etwa 12 Stunden am

Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Wasserbade erhitzt, bis keine Salzsäureentwickelung mehr wahrzunehmen war. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt enthielt noch eine beträchtliche Menge überschüssiges Phosphoroxychlorid, das durch Vakuumdestillation aus dem Wasserbade entfernt wurde. Ein gefärbtes, harziges Produkt blieb übrig, das auch bei längerem Stehen im evakuierten Exsikkator nicht fest wurde und ebenso wie das Phosphorsäurechlorid nicht destillierbar war.

Verreibt man das Harz mit gewöhnlichem Äther oder Alkohol, oder lässt man es einige Tage an der Luft stehen, so erstarrt die Masse allmählich zu einem hellen Krystallbrei. Es war nun möglich, dass ev. die zugehörigen Säuren

$$C_6H_4NO_2OP<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \text{ und } (C_6H_4NO_2O)_2POOH$$

entstanden wären.

Die Krystalle lösten sich nicht in Wasser, Äther und Alkohol, aber leicht in heissem Benzol und blieben beim Verdunsten der Lösung zurück. Der Schmelzpunkt lag bei 168°. Die nähere Untersuchung erwies, dass sich die unten beschriebene tertiäre Verbindung gebildet hatte. Auch ein Versuch mit dem Kaliumsalz des p-Nitrophenols führte zu demselben Resultat.

para-Nitrophenol-o-phosphin.

$$p.(C_6H_4NO_2O)_3P.$$

Das Phosphortrichlorid wirkt sehr leicht auf para-Nitrophenol ein, indem das Nitrophenol-O-phosphin mit guter Ausbeute entsteht, wenn man die berechneten Mengen nach folgender Gleichung auf einander einwirken lässt:

$$3C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}+PCl_3=(C_6H_4NO_2O)_3P+3HCl.$$

20 gr para-Nitrophenol wurden mit 6 gr Phosphortrichlorid mehrere Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung vorüber war. Zunächst wurde das Produkt hierbei flüssig, bis schliesslich die ganze Masse vollständig erstarrte. Das gebildete O-Phosphin wurde mehrfach mit Wasser ausgewaschen, um etwaiges Phosphortrichlorid und anhaftende Salzsäure zu entfernen; dann wurde die Masse mit Alkohol erhitzt, um etwa noch unverändertes Nitrophenol zu lösen. Der neu gebildete Körper wurde dann in grösserer Menge heissen Benzols aufgenommen, woraus er beim Erkalten warzenförmig auskrystallisierte. Die reine, zweimal aus Benzol umkrystallisierte Substanz hatte den Schmelzpunkt 167 °.

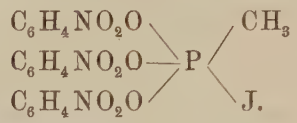
Das p-Nitrophenol-O-phosphin ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, Benzol oder Chloroform, in grösserer Menge angewandt, lösen es in der Hitze auf. In kaltem, wässrigem Alkali ist das Phosphin unlöslich, kocht man es jedoch damit, so geht es allmählich in Lösung, aber nicht unverändert, sondern zersetzt sich in Nitrophenol und Phosphorigesäure.

Die Analyse ergab:

1. 0,1698 gr lieferten 0,3231 gr CO_2 und 0,0468 gr H_2O.
2. 0,1615 gr lieferten 14,6 ccm Stickstoff bei 22 ° und 756 mm Druck.
3. 0,1536 gr lieferten 0,0416 gr $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,17 %	51,90 %
H = 2,90 %	3,06 %
N = 10,14 %	10,15 %
P = 7,48 %.	7,55 %.

Trinitrophenolmethyl-O-phosphoniumjodid.



Diese Verbindung entsteht durch Anlagern von Jodmethyl an das Trinitrophenol-O-phosphin nach folgender Gleichung:

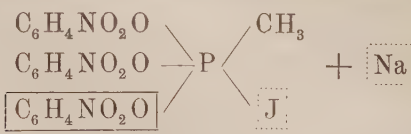
$$(C_6H_4NO_2O)_3P + CH_3J = (C_6H_4NO_2O)_3P < \begin{matrix} CH_3 \\ J. \end{matrix}$$

Es wurden je ein Molekül Jodmethyl und O-Phosphin im zugeschmolzenen Rohr 48 Stunden lang im konstanten Wasserbad erhitzt. Bei einem anderen Versuche wurden dieselben Mengenverhältnisse beider Verbindungen 24 Stunden im Einschmelzrohr auf 120° erhitzt. In beiden Fällen hatte sich ein dunkelbraunes Öl gebildet. Nach dem Öffnen des Rohres wurde dieses Öl mehrfach mit ganz trockenem Äther gewaschen, bis letzterer fast farblos blieb. Ein dunkles, harziges Produkt blieb übrig, das an der Luft zu einer harzigen Substanz zerfloss. Bei längerem Stehenlassen im evakuierten Exsikkator wurde der Körper zwar fest, aber kolophoniumartig; es war danach die Verbindung nicht analysenrein zu erhalten, dass sie aber in der Tat vorlag, zeigen die folgenden Versuche.

Methylphosphinsäurenitrophenolester.

$$(C_6H_4NO_2O)_2PO \cdot CH_3.$$

Behandelt man die vorher beschriebene Verbindung mit verdünnter Natronlauge, so scheidet sich allmählich ein gelbes Pulver aus, indem sich der Nitrophenolester der Methylphosphinsäure nach folgender Gleichung bildet:



$$NaJ + C_6H_4NO_2OH + (C_6H_4NO_2O)_2PO \cdot CH_3.$$

Die gebildete gelbe Verbindung wurde mehrfach mit verdünnter Natronlauge und Wasser und schliesslich mit warmem Äther gewaschen. Am besten krystallisierte der Ester aus einer Mischung von einem Teil Chloroform und zwei Teilen Alkohol; die aus dieser Lösung entstandenen Nadeln schmolzen bei 158°.

In Alkohol und Äther ist der Ester fast unlöslich, in Benzol und Chloroform löst er sich leichter.

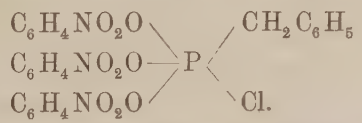
Die Analyse ergab:

1. 0,1655 gr lieferten 0,2804 gr CO_2 und 0,0554 gr H_2O.
2. 0,1848 gr lieferten 0,0574 gr $Mg_2P_2P_7$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 46,15 %	46,21 %	45,71 %
H = 3,25 %	3,71 %	4,17 %.
P = 9,17 %.	8,66 %.	

Der Phosphor ist in dieser Verbindung sehr fest gebunden; bei Ausführung der quantitativen Analyse hatte ich den Ester im Einschmelzrohr mit konzentrierter Salpetersäure bis zu 220° erhitzt, wobei vollständige Oxydation eingetreten war. Eine andere Probe des Esters erhitzte ich nur auf 110—120°, dabei fand ich nur 5,24 % Phosphor. Es ist somit eine Temperatur von mindestens 200° nötig, um den Phosphor vollständig in Phosphorsäure zu überführen.

Trinitrophenolbenzyl-o-phosphoniumchlorid.



Diese Verbindung entsteht durch Anlagern von Benzylchlorid an Trinitrophenylphosphit nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_4NO_2O)_3P + C_6H_5CH_2Cl = (C_6H_4NO_2O)_3P\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\Cl.\end{matrix}$$

Ebenso wie bei der Anlagerung von Jodmethyl wurden gleiche Moleküle Benzylchlorid und p-Trinitrophenylphosphit 48 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Auch hier bildete sich ein dunkles Öl, das sich genau so verhielt wie das Jodmethylat. Beim mehrfachen Auswaschen mit Äther wurde es harzig und erstarrte schliesslich bei längerem Stehen im Exsikkator kolophoniumartig, so dass es auch nicht analysenrein zu erhalten war.

Benzylphosphorsäurenitrophenolester.

$$(C_6H_4NO_2O)_2PO - CH_2C_6H_5.$$

Diese Verbindung wurde analog dem Methylphosphinsäureester durch Behandeln des Trinitrophenol-benzyl-O-phosphoniumchlorids mit verdünnter Natronlauge erhalten:

$$(C_6H_4NO_2O)_3P<\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\Cl\end{matrix} + NaOH.$$

$$= (C_6H_4NO_2O)_2PO \cdot CH_2C_6H_5 + C_6H_4NO_2OH + NaCl.$$

Der gebildete Ester, der ein dunkel gefärbtes Pulver bildet, wurde mehrfach mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgewaschen und mit Äther erwärmt. Als bestes Lösungsmittel erwies sich auch hier eine Mischung von zwei Teilen Alkohol und einem Teil Chloroform. Die Lösung wurde noch einige Zeit mit Tierkohle gekocht, filtriert und zum Verdunsten stehen gelassen. Der Ester fiel als gelblich gefärbte Masse aus, die nicht deutlich krystallisiert zu erhalten war. Durch nochmaliges Lösen wurde ein reiner Körper mit dem konstanten Schmelzpunkt 148° gewonnen.

Das sonstige Verhalten gleicht dem des analogen Methylphosphinsäureesters.

Die Analyse ergab:

1. 0,1824 gr lieferten 0,3653 gr CO_2 und 0,0649 gr H_2O.
2. 0,1317 gr lieferten 0,0349 gr $M_2gP_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,07 %	54,62 %
H = 3,62 %	3,95 %
P = 7,49 %.	7,37 %.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf para- und ortho-Nitrophenolkalium.

Versuch zur Darstellung von Mononitrophenoxylsulfophosphorsäuredichlorid und Dinitrophenoxylsulfophosphorsäuremonochlorid.

20 gr trockenes para-Nitrophenolkalium wurden in die dreifache Menge Phosphorsulfochlorid, das ich mit wasserfreiem Äther verdünnt hatte, eingetragen; es fand allmähliche Umsetzung statt, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt wurde.

Nach vollständiger Umsetzung des Salzes wurde die ätherische Lösung filtriert und ergab bei der Untersuchung, dass sie nur unverändertes Phosphorsulfochlorid enthielt. Der weisse Rückstand enthielt ausser Chlorkalium noch eine andere Verbindung, die ich mit heissem Benzol entzog. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte die neue Verbindung warzenförmig aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 176 °. Es hat sich erwiesen, dass sich die unten beschriebene tertiäre Verbindung $PS(ONO_2C_6H_4)_3$ gebildet hatte.

Bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid im Überschuss auf das ortho-Nitrophenolkalium gelangte ich zu demselben Resultat.

Es ergibt sich hieraus, dass bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid in beliebigen Mengen auf para- oder ortho-Nitrophenolkalium immer nur Trinitrophenylsulfophosphat gebildet wird.

p-Trinitrophenylsulfophosphat.

$$(C_6H_4NO_2O)_3P:S.$$

Auf p-Nitrophenol wirkt Phosphorsulfochlorid auch beim Erhitzen gar nicht ein. Ich trug daher 10 gr gut getrocknetes Kaliumsalz allmählich in mit wasserfreiem Benzol verdünntes Phosphorsulfochlorid ein. Die Reaktion ging sehr langsam von statten und wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt.

Die Bildung des p-Trinitrophenylthiophosphats fand nach folgender Reaktion statt:

$$3C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ OK \end{matrix} + PSCl_3 = (C_6H_4NO_2O)_3PS + 3KCl.$$

Die Benzollösung enthielt die genannte Verbindung, während der weisse Rückstand gebildetes Chlorkalium war. Beim Verdunsten der Lösung krystallisierte das Trinitrophenylthiophosphat warzenförmig aus und hatte nach abermaligem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt bei 177 °. Das Phosphat ist in Äther und Alkohol sehr schwer löslich, von Wasser wird es gar nicht angegriffen, während Chloroform, Eisessig und Benzol es hingegen leicht lösen. Beim Kochen mit Alkali findet Zersetzung in Nitrophenol statt.

Bei direkter Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Nitrophenolkalium war die Umsetzung so energisch, dass sie unter Feuererscheinung vor sich ging und gleichzeitig Verkohlung stattfand.

Das Trinitrophenylthiophosphat, im trockenen Röhrchen für sich erhitzt, schmilzt, erhitzt man es stärker, so tritt Zersetzung unter Feuererscheinung ein.

Phosphorbestimmung:

0,1312 gr Substanz lieferten 0,0316 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 6,71 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 6,50 %.	6,71 %.

o-Trinitrophenylsulfophosphat.

o. $(C_6H_4NO_2O)_3P$: S.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich ebenso, wie bei der para-Verbindung, indem ich genau molekulare Menge nahm und das trockene ortho-Nitrophenolkalium allmählich in das mit wasserfreiem Benzol verdünnte Phosphorsulfochlorid eintrug. Reines Nitrophenol reagierte mit Phosphorsulfochlorid auch hier nicht.

Nachdem alles Salz in die Lösung eingetragen war, musste ich das Gemisch noch einige Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzen, um eine vollständige Umsetzung des Nitrophenolsalzes zu bewirken.

Die Benzollösung wurde filtriert und zum Krystallisieren stehen gelassen; jedoch blieb nach dem Verdunsten des Benzols ein schwach gefärbtes Öl übrig.

Ich liess dasselbe mehrere Tage im evakuierten Exsikkator stehen, worauf es sich allmählich in kleine, weisse, glänzende Nadeln verwandelte, die in Büscheln vereint waren.

In Äther und Alkohol ist das ortho-Trinitrophenylsulfophosphat unlöslich, löst sich jedoch leicht in Benzol, woraus es in feinen, weissen Nadeln wieder krystallisierte, die einen konstanten Schmelzpunkt bei 125 ° besassen. Durch Kochen mit Alkali wird es ebenso wie die para-Verbindung in Nitrophenol verwandelt. Erhitzt man es im trockenen Röhrchen, so schmilzt es zunächst, bei

stärkerer Erhitzung zersetzt es sich unter Feuererscheinung, aber bedeutend energischer, als das para-Trinitrophenylsulfophosphat.

Phosphorbestimmung:

0,1723 gr Substanz lieferten 0,0428 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 6,94 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 6,50 %.	6,94 %.

Auch durch Zusammenbringen von Phosphorsulfochlorid mit einer Lösung des Nitrophenols in verdünnter Natronlauge gelangte ich zu den tertiären Verbindungen.

Zu diesem Zwecke löste ich 15 gr Nitrophenol in 10 % Natronlauge und fügte die berechnete Menge Phosphorsulfochlorid hinzu. Die Mischung wurde zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Während der Operation muss das Reaktionsprodukt stark alkalisch bleiben, was durch nachträglichen Zusatz von Natronlauge bewirkt wurde. Schon während des Erwärmens bildete sich das Trinitrophenylthiophosphat und schied sich als fester, weisser Körper ab. Nach längerem Stehenlassen des Reaktionsproduktes war der grösste Teil der Lösung zu Trinitrophenylsulfophosphat erstarrt. Das entstandene Produkt wurde mehrfach mit heissem Wasser ausgewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisiert.

Über Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Oxyazobenzol.

Benzol-azo-phenylphosphat.

$$(C_6H_5N:NC_6H_4O)_3PO.$$

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Oxyazobenzol erhalten und bildete sich entsprechend folgender Gleichung:

$$3C_6H_5N:NC_6H_4OH + POCl_3$$
$$= 3HCl + (C_6H_5N:NC_6H_4O)_3PO.$$

10 gr reines Oxyazobenzol wurden mit der berechneten Menge Phosphoroxychlorid circa 7 Stunden am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohr gegen Feuchtigkeit geschützt war, im Wasserbade erhitzt, bis keine Salzsäureentwickelung mehr wahrzunehmen war. Nach dem Erkalten wurde das feste Produkt mehrfach mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge behandelt, worin das Phosphat vollständig unlöslich ist. Mehrfaches Auswaschen mit Natronlauge ergab ein gelbbraunes Pulver. Dieses Produkt wurde in heissem Alkohol gelöst und krystallisierte daraus in schönen, gelbbraunen Nadeln. Ein nochmaliges Umkrystallisieren ergab eine reine Verbindung, die bei 148 ° schmilzt. Das Benzol-azo-phenylphosphat ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol, Äther und Benzol; beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge wird es verseift.

Phosphorbestimmung:

0,0946 gr Substanz lieferten 0,0177 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 5,18 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 4,86 %.	5,18 %.

Mono-benzol-azo-phenylphosphinsäure.

$$C_6H_5N:NC_6H_4OPO<\begin{matrix}OH\\OH.\end{matrix}$$

Die Einwirkung eines Überschusses von Phosphoroxychlorid auf Oxyazobenzol verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5N:NC_6H_4OH + POCl_3$$
$$= HCl + C_6H_5N:NC_6H_4OPO<\begin{matrix}Cl\\Cl.\end{matrix}$$

Das Chlorid setzt sich sofort um zur zugehörigen Phosphinsäure:

$$C_6H_5N:NC_6H_4OP\begin{matrix}\diagup\\\diagdown\end{matrix}\boxed{\begin{matrix}Cl & H\\ & +\\Cl & H\end{matrix}}\begin{matrix}OH\\\\OH\end{matrix}$$

$$= C_6H_5N:NC_6H_4OPO<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2HCl.$$

Das Chlorid zu isolieren gelang mir nicht, da es sich sehr leicht in die Phosphinsäure umsetzte.

Zur Darstellung der Verbindung wurden 20 gr reines Oxyazobenzol mit einem Überschuss von Phosphoroxychlorid vier Stunden lang am Rückflusskühler, der gegen Feuchtigkeit durch ein aufgesetztes Chlorcalciumrohr geschützt wurde, im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde dem flüssigen, dunkel gefärbten Reaktionsprodukt das überschüssige Phosphoroxychlorid durch Vakuumdestillation entzogen.

Der Rückstand wurde fest und erwies sich als eine zähe, harzige Masse. Zunächst wurde das Produkt mit Äther behandelt, wobei der grösste Teil in Lösung ging, während ein dunkelblau gefärbtes Pulver zurückblieb, das sich als chlorhaltig erwies. Von mir ausgeführte Analysen stimmten unter einander nicht überein, auch passten sie auf keine Formel.

Die ätherische Lösung liess ich verdunsten, wobei ein dunkler, braun gefärbter Körper zurückblieb. Dieser wurde vollständig vom anhaftenden Äther befreit und dann mehrfach mit Wasser gewaschen.

Hierauf wurde das Produkt mit verdünnter Natronlauge behandelt, worauf der grösste Teil in Lösung ging und ein gelb gefärbtes Pulver zurückblieb, das in Natronlauge vollständig unlöslich war und sich bei näherer Untersuchung als das Benzol-azo-phenylphosphat erwies.

In der alkalischen Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure ein brauner, voluminöser Niederschlag erzeugt. Dieser mit Wasser ausgewaschen wurde nochmals in Lauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Der braune Körper, der phosphorhaltig war, verhielt sich wie eine Säure, löste sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol und krystallisierte am besten aus Alkohol in feinen braunen Blättchen. Ein nochmaliges Umkrystallisieren ergab die reine Verbindung, die der Formel

$$C_6H_5N:NC_6H_4OPO<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

entsprach.

Die Säure schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

Die Analyse ergab:

1. 0,3641 gr lieferten 0,6867 gr CO_2 und 0,1206 gr H_2O.
2. 0,1762 gr lieferten 15,4 cbcm Stickstoff bei 17° und 756 mm Druck.
3. 0,3330 gr lieferten 0,1317 gr $Mg_2P_2O_7$.
4. 0,1757 gr lieferten 0,0677 gr $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,81 %	51,44 % —
H = 3,96 %	3,68 % —
N = 10,07 %	10,09 % —
P = 11,15 %.	11,05 %—10,76 %.

Salze der Mono-benzol-azo-phenylphosphinsäure.

Das Bariumsalz wurde erhalten, indem überschüssige Säure in wässrigem Natriumcarbonat gelöst, diese Lösung filtriert und mit Chlorbarium versetzt wurde. Das Salz fiel als ein hellgelbes Pulver aus, das mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen wurde und in heissem Wasser unlöslich war.

Ebenso liess sich das Calciumsalz, das bei Zusatz von Chlorcalcium, zu dem Natriumsalze als flockiger Niederschlag entstand, erhalten, ferner das Kupfer- und Magnesiumsalz, letzteres ein schönes, gelbrotes Pulver. Sämtliche Salze sind in heissem Wasser unlöslich.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, für das grosse Wohlwollen, dessen ich mich bei meinen Arbeiten von seiner Seite zu erfreuen hatte, meinen besten Dank auszusprechen.